

ORGANIC ELECTROLYTE CELL

Publication Number: 58-218755 (JP 58218755 A) , December 20, 1983

Inventors:

- UMEDA TAKAKIYO

Applicants

- YUASA BATTERY CO LTD (A Japanese Company or Corporation), JP (Japan)

Application Number: 57-102610 (JP 82102610) , June 15, 1982

International Class (IPC Edition 3):

- H01M-004/06
- H01M-004/62

JAPIO Class:

- 42.9 (ELECTRONICS--- Other)

Abstract:

PURPOSE: To absorb water in an active material and improve preservation performance, by using a material, in which a mixture of calcium oxide, sodium oxide, alumina oxide and silicagel is added to manganese dioxide, as the positive electrode active material.

CONSTITUTION: In modification of a positive electrode active material mainly composed of manganese dioxide, .gamma. type manganese dioxide is heat treated previously in the atmosphere of dry air, shielded from the outside air and gradually cooled. A suitable amount of a mixture consisting of calcium oxide, sodium oxide, alumina oxide and silicagel is added as a dehydrating agent and mixed in said manganese dioxide. Further acetylene black and fluorine resin or the like are mixed and dried to form a material, and this material is used as the positive electrode active material. By an organic electrolyte cell using this positive electrode active material, a fine amount of water existing in the positive electrode active material is absorbed, and preservation performance of the cell is improved. (From: *Patent Abstracts of Japan*, Section: E, Section No. 235, Vol. 08, No. 70, Pg. 47, April 03, 1984)

JAPIO

© 2004 Japan Patent Information Organization. All rights reserved.

Dialog® File Number 347 Accession Number 1281355

⑯ 日本国特許庁 (JP)

⑮ 特許出願公開

⑰ 公開特許公報 (A)

昭58—218755

⑯ Int. Cl.³
H 01 M 4/06
4/62

識別記号

府内整理番号

7239—5H
2117—5H

⑯ 公開 昭和58年(1983)12月20日

発明の数 1
審査請求 未請求

(全 3 頁)

⑯ 有機電解質電池

高槻市城西町 6 番 6 号湯浅電池
株式会社内

⑯ 特 願 昭57—102610

⑯ 出 願 昭57(1982) 6 月 15 日

高槻市城西町 6 番 6 号

⑯ 発明者 梅田孝清

明細書

1. 発明の名称 有機電解質電池

2. 特許請求の範囲

負極活物質に軽金属を用い、二酸化マンガンを主体とする正極活物質に、酸化カルシウム、酸化ナトリウム、酸化アルミニウム及びシリカゲルを混合したものを主成分とする脱水剤を含有した有機電解質電池。

3. 発明の詳細な説明

本発明は負極活物質としてリチウム、ナトリウム、カリウム等の軽金属を用い、有機電解質と二酸化マンガンを主体とする正極活物質からなる有機電解質電池における保存特性を改良したものである。

近年、リチウム、ナトリウム等の軽金属を負極活物質に用いる電池は、他の電池より高電圧、高エネルギー密度を有するため注目されている。特に二酸化マンガンを正極活物質に用いる有機電解質電池は安価であり、かつ安全性が高いため、民生用機器に広く使われている。しかし、従来、こ

の種の電池に用いられる二酸化マンガンは、電圧の高さから γ 型のものを使用するのがぞましいのであるが、二酸化マンガン中に結晶水が含水し、保存性が悪くなり、放電するにつれて電圧低下となり、通常、 γ 型二酸化マンガンを空気中にて300~450°Cで熱処理して含水量を減少し、 β ~ β 型を用いている。しかし、熱処理後の二酸化マンガンにおいても、約0.3重量%の水分を含んでいることから、カーボンブラックなどの導電材、フッ素樹脂等の接着剤を混合し、正極活物質として電池に組込んだ場合、保存中あるいは放電中にガス発生を起し、内部抵抗の増加となり、電池特性が劣化する欠点を有していた。この原因について、種々検討したところ、二酸化マンガンに含まれるわずかな水分により、負極活物質の例えばリチウム表面に水素ガスが発生し、リチウム面を水酸化リチウムに覆われてしまうためであった。

本発明は上記した欠点を解消したものであり、二酸化マンガン中に含まれる水分を脱水剤により吸着させ、未然にガス発生及びリチウム面の劣化

を防いだものである。

以下実施例により詳細に説明すれば、本発明に用いる正極活物質は、二酸化マンガンが τ 型であり、5~6重量%の水分を含有しているが、予め乾燥空気 \pm 気中において、300~450°Cにて8時間熱処理した後、外気と遮断して徐冷し、この熱処理した二酸化マンガンに適量の脱水剤を添加、混合し、更にアセチレンブラック及びフッ素樹脂を混合し、250°Cにて2時間乾燥させたものを用いる。本発明に用いる脱水剤としては、酸化カルシウム、酸化ナトリウム、酸化アルミナ及びシリカゲルを混合したものを用いている。上記の正極活物質を用いたものを電池に組立てたのが、第1図であり、リチウムからなる負極活物質1、1層又は多層のフェルト状繊維からなるセバレータ2、耐電解液性、弾力性、気密性のある物質からなるガスケット3、本発明による正極活物質4、ステンレス鋼などの耐蝕性のよい金属からなる負極5、負極5と同様の金属からなる正極6で構成され、高さ1.6mm、直徑20mmの外観を

有している。尚、有機電解液としては、1.2-ジメトキシエタンとプロピレンカーボネートと容量比1:1に混合したものをセバレータ2中に含浸保持させている。又、上記の構造について製造法を説明すれば、負極活物質1は30mgのリチウムシートを負極5に2~3ton/cm²の圧力にて圧着する。有機電解液はプロピレンカーボネートと1.2-ジメトキシエタンとを容積比1:1の割合で混合し、過塩素酸リチウムを0.2~1.6mol/lの配合で溶解させた後、ポリプロピレン不織布からなるセバレータ2に含浸保持させた。正極活物質4は熱処理後の二酸化マンガンに、CaO:Na₂O:Al₂O₃:SiO₂のモル数の割合が例えば1:1:2:4に混合し、5~15μに碎いた脱水剤を添加、混合し、混合物90重量%にアセチレンブラック5重量%及びフッ素樹脂接着剤5重量%を混合したものからなり、上記の構成で得た電池は80mAhの容量を有し、開路電圧は3.5Vであった。

上記の構成により、正極活物質の二酸化マンガ

ンに含まれる水分が、負極活物質のリチウム面に行く前に、脱水剤によって吸着され、未然にガス発生及びリチウム面の劣化を防ぐことが可能となり、保存特性、放電特性を著しく向上したものである。上記の本発明電池と熱処理後の二酸化マンガンを正極活物質に用いた従来電池との保存性能を比較したのが下表であり、本発明電池の劣化が殆んどないものであった。

表

	製造直後	100日間放置後 60°C, 温度90%
本発明電池	100%	98%
従来電池	100%	74%

次に脱水剤の正極活物質への添加量について検討すれば、60°C乾燥空気中にて100日間保存後における130mAhの定抵抗放電による放電容量と正極活物質に対する脱水剤の添加量との関係を第2図に示す。図中aは本発明による上記実施例の構成からなる脱水剤であり、bは酸化カルシウムを脱水剤として用いたものである。又、添加量

0に対応する点が脱水剤を含有しない場合のものである。第2図により脱水剤を含有しない場合の容量以上を得るものとして、脱水剤aでは0.1~8重量%、脱水剤bでは0.1~6重量%の範囲となる。しかしながら、脱水剤bは脱水剤aに比較し、容量が13%減少しており、その理由は二酸化マンガン中の結晶水が有機溶媒中にとけ出し、種々の大きさに会合しており、CaOのみではごく一部の水分しか吸着しえないが、Na₂O, CaO, Al₂O₃, SiO₂の脱水剤が相乗的に全ての大きさの会合微量結晶水を吸着することによるものと思われる。この状態を示したのが第3図であり、シリカゲル、活性アルミナに比較し、吸着度が大であることがわかる。

尚、上記実施例において、酸化カルシウム、酸化ナトリウム、酸化アルミナ、シリカゲルの各構成モル比率を1:1:2:4としたが、これに限定するものではない。しかし、上記の理由により1:1:2:4の構成モル比率とするのが最も脱水効果があり、保存性能が向上した。

本発明は上記した如く熱処理後の二酸化マンガンに上記した構成からなる脱水剤を添加混合した正極活性物質を用いた有機電解質電池により、正極活性物質中に微量に含まれる水分を吸湿し、電池の保存性能を向上させるものであり、その工業的価値は大である。

4. 図面の簡単な説明

第1図は本発明による一実施例の有機電解質電池断面図、第2図は脱水剤の添加量と放電容量の特性図、第3図は25℃中の水の吸着度特性図である。

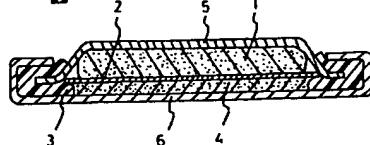
1 … 負極活性物質

2 … セパレータ

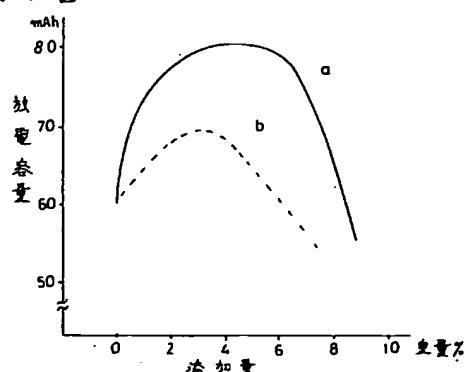
4 … 正極活性物質

出願人 湯浅電池株式会社

第1図



第2図



第3図

